

BESCHICHTETE ZUBEREITUNGEN, ENTHALTEND MINDESTENS EIN HYDROFORMIAT**Beschreibung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft beschichtete oder flüssige Zubereitungen enthaltend mindestens ein Hydroformiat sowie die Verwendung dieser Zubereitungen.

Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten
10 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

15 DE 424017 lehrt die Herstellung von ameisensauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.

20 Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind ameisensaure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.

25 GB 1,505,388 offenbart die Herstellung carbonsaurer Carboxylat-Lösungen durch Mischen der Carbonsäure mit einer basischen Verbindung des gewünschten Kations in wässriger Lösung. So wird beispielsweise bei der Herstellung carbonsaurer Ammoniumcarboxylat-Lösungen Ammoniakwasser als basische Verbindung eingesetzt.

30 US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von ameisensauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

35 WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

40

Die unveröffentlichten deutschen Anmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Formiaten.

- 5 Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.
- 10 WO 96/35337 A1 beschreibt Tierfuttermittel und Tierfutterzusätze, welche Diformiate, insbesondere Kaliumdiformiat enthalten.
- WO 97/05783 A1 (EP 845 947 A1) beschreibt ein Verfahren zur Kühlung und zur Konservierung von Fisch bei dem ein Kühlmittel mit Ameisensäure und/oder
- 15 Mono/Di oder Tetrasalzen der Ameisensäure eingesetzt wird. In einer Ausführungsform wird dem Kühlungsmedium eine C1 bis C4 Monocarbonsäure zugesetzt.
- WO 98/19560 (EP 957 690 A1) beschreibt ein Verfahren zu Herstellung eines Fischfutters bei dem Ammonium-, Natrium oder Kaliumdiformiat und Ameisensäure in ein
- 20 Fischprodukte gegeben werden vor der Zugabe der weiteren Futtermittelbestandteile und Verarbeitung zu Fischfutter.
- WO 98/20911 A1 (EP 961 620 B1) beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von feuchtem organischem Abfall, bei dem man eine wässrige Zubereitung aus den Mono-
- 25 und Disalzen von Format, Acetat oder Propionat einsetzt.
- WO 01/19207 A1 beschreibt ein flüssiges Konservierungsmittel /Acidifier für Gras sowie landwirtschaftliche Erzeugnisse, Fische und Fischprodukte sowie Fleisch-
- 30 produkte, welches mindestens 50 Gew.-% Ameisensäure und Formate, Ammonium-tetraformat und 2-6 Gew.-% Kalium oder 2-10 Gew.-% Natrium in Form ihrer Hydroxide oder Formate enthält.
- Die gemäß EP 0 824 511 B1 erhältlichen Diformiate können in einem sich dem Herstellungsverfahren anschließenden Schritt getrocknet werden. Man erhält Produkte,
- 35 die als Pulver vorliegen und in der Regel unter 5 Gew.-% Wasser aufweisen. Die so erhältlichen Diformiate sind jedoch zur Formulierung in komplexen Substraten ungeeignet.

3

Kommerziell erhältliche Zubereitungen enthaltend Diformiat, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung FORMI™ für die Tierernährung erhältlich sind, können in der Regel nicht in sog. Prämixe eingearbeitet werden, da es zu Verklumpungen und oder Verbackungen des Prämixes kommt, die eine weitere Verarbeitung des Prämixes zu Futtermitteln unmöglich macht.

Bei der Herstellung von Futtermitteln werden Vitamine, Mineralstoffe, Spurenelemente, organische Säure und ggf. Enzyme in Form sogenannter „Prämixe“ oder „Base-Mixe“ zubereitet und dann mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels gemischt. Mischt man die nach dem Stand der Technik bekannten (so z.B. nach EP 0 824 511 B1 erhältlichen) Diformiate in einen „Prämix“ ein, kommt es zu Verklumpungen und Verbackungen sowie zum Abbau von Inhaltsstoffen des Prämix.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Zubereitungen zu Verfügung zu stellen, die es ermöglichen Hydroformiate in komplexen Substrate, beispielsweise in Tierfuttermitteln oder Prämixen für Tierfuttermitteln einzuarbeiten, ohne dass es zu Verklumpungen oder Verbackungen des Substrates kommt. Dabei ist von besonderem Interesse, dass die übrigen Inhaltsstoffe des komplexen Substrats durch die Zumischung nicht beeinflusst werden. Besondere Bedeutung bei den komplexen Substraten haben die sogenannten „Base-Mixe“ wie sie üblicherweise für die Futtermittelherstellung verwendet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es auch, Formulierungen von Hydroformiaten bereitzustellen, die bei der Verwendung in Futtermitteln eine vorzeitige Freisetzung der Ameisensäuresalze im Magen verhindern.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe mit den erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen gelöst wird.

Ein Gegenstand der Erfindung sind demnach beschichtete Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat der allgemeinen Formel I



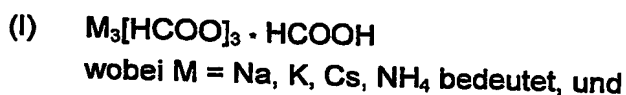
wobei M = Na, K, Cs, NH₄ bedeutet.

Der Begriff „beschichtete Zubereitungen“ umfasst dabei alle Zubereitungen, bei denen die Oberfläche der Partikel der Zubereitung zu mindestens 50, insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % bedeckt ist. Die Begriffe „beschichtet“, „verkapselt“, „bepudert“, „umhüllt“ und „gecoatet“ werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet. Ent-

sprechend werden die Begriffe Beschichtungsmittel/material, Coating-Material, Bepuderungsmittel, Hüllmittel und Beschichtungsmittel synonym verwendet.

5 Beschichtete Zubereitungen sind insbesondere solche Zubereitungen, die im Kontakt mit Calciumcarbonat chemisch weitgehend unverändert bleiben im Vergleich zu unbeschichteten Zubereitungen. Ein Parameter für eine chemische Veränderung der Hydroformiate ist die Freisetzung von CO₂.

10 Die Erfindung umfasst Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat der allgemeinen Formel (I)



15 mindestens ein Beschichtungsmittel.

Hydroformiate

20 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden entweder als Hydroformiate oder als Tetraformiate bezeichnet. Eine weitere übliche Bezeichnung ist Trinatrium/Kalium/Caesium/Ammoniumhydrogenformiat.

25 Die Darstellung von Na₃[HCOO]₃ · HCOOH ist in Gmelins Handbuch der organischen Chemie, 8. Auflage, Natrium, S. 21 beschrieben. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Hydroformiate sind beispielsweise nach dem in EP 0 824 511 B1 beschriebenen Verfahren erhältlich oder nach den in den noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0 beschriebenen Verfahren.

30 Erfindungsgemäß einzusetzen sind Na₃[HCOO]₃ · HCOOH (Trinatriumhydrogenformiat), K₃[HCOO]₃ · HCOOH (Trikaliumhydrogenformiat), Cs₃[HCOO]₃ · HCOOH (Tricaesiumhydrogenformiat), NH₃[HCOO]₃ · HCOOH (Triammoniumhydrogenformiat).

35 Besonders bevorzugt als Hydroformiat ist Na₃[HCOO]₃ · HCOOH (Trinatriumhydrogenformiat).

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Hydroformiate in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Der Begriff „Zubereitung, enthaltend Hydroformiate“ wird im folgenden verwendet und umfasst sowohl Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat, sowie Zubereitungen, enthaltend Mischungen der genannten Hydroformiate.

- 5 Die Hydroformiate werden in den beschichteten Zubereitungen üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20, bevorzugt 1 bis 5, insbesondere 0,3 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzubereitung eingesetzt.

Flüssige Zubereitungen

10

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft flüssige Zubereitungen, enthaltend Hydroformiate. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine wässrige Lösung, enthaltend Hydroformiate eingesetzt. Die flüssigen Zubereitungen enthalten 0,01 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40, 15 bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Hydroformiate. Der Fachmann wählt den Gehalt an Hydroformiat in der flüssigen Zubereitung in Abhängigkeit von der Löslichkeit der einzelnen Hydroformiate bzw. der Mischungen der Hydroformiate.

- Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere flüssige Zubereitungen, enthaltend 20 - 0,01 bis 60 Gew.-% mindestens eines Hydroformiates der allgemeinen Formel (I)



wobei M = Na, K, Cs, NH₄ bedeutet, und

25

- 99,99 bis 40 Gew.% Wasser

mit der Maßgabe, dass sich die Gewichtsanteile zu 100 % addieren.

- 30 Die flüssigen Zubereitungen können neben dem Lösungsmittel und dem Hydroformiat weitere übliche Hilfsstoffe enthalten. Der Anteil an Hilfsstoffe bestimmt sich nach der Löslichkeit der jeweiligen Hilfsstoffe. Die Summe der Hilfsstoffe beträgt üblicherweise 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der flüssigen Zubereitung (Flüssigkeit und Hydroformiat).

35

Beschichtungsmittel

Als Beschichtungsmittel können alle Materialien eingesetzt werden, die in der Lage sind die Oberfläche von Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat

6

zumindest 50 %, insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % zu bedecken.

- 5 Als Beschichtungsmittel können alle Materialien eingesetzt werden, die in der Lage sind Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat so zu beschichten, dass diese im Kontakt mit Calciumcarbonat chemisch unverändert bleiben.

Ein Parameter für eine chemische Veränderung der Hydroformiate ist die Freisetzung von CO₂. Diese wird nach der folgenden Methode bestimmt:

- 10 Je 20 g Futterkalk und Probe werden durchmischt in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und dieser über einen Aufsatz mit Schlauch mit einem umgekehrt aufgehängten und mit Wasser gefüllten Messzylinder verbunden. Der Erlenmeyerkolben wird bei 500 Upm/min auf einer Rüttelplatte geschüttelt und das entstehende CO₂ im Messzylinder aufgefangen. Die Messung wird bei Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt. Die
- 15 CO₂ Freisetzung wird über einen Zeitraum von 200, 600 und 800 Minuten gemessen. Als Beschichtungsmittel geeignet sind alle Verbindungen, die beschichtet Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat, ergeben, bei denen eine Freisetzung von CO₂ nach 200 Minuten unter 100 ml, insbesondere unter 50 ml CO₂, insbesondere unter 25 ml CO₂ liegt.

20

Der Fachmann wählt die Methode der Beschichtung in Abhängigkeit von dem eingesetzten Beschichtungsmittel.

- 25 Der Fachmann wählt die Menge des Beschichtungsmittels in Abhängigkeit vom gewählten Beschichtungsmittel so, dass das Beschichtungsmittel zumindest 50 %, insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % der Oberfläche der zu beschichtenden Zubereitung bedeckt. Übliche Einsatzmengen an Beschichtungsmittel sind hierbei beispielsweise 2 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Zubereitungen, insbesondere 3 bis 35, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen mit einem Beschichtungsmittel versehen, welches wenigstens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- 5 a) Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000, wie z.B. 400 bis 10000;
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren mit einem zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20000, insbesondere Blockcopolymere von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- 10 c) Substituierte Polystyrole, Maleinsäurederivate sowie Styrolmaleinsäure-copolymere;
- d) Polyvinylpyrrolidone mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7000 bis 1000000;
- e) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30000 bis 100000;
- 15 f) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10000 bis 200000, Polyphthalsäurevinylester;
- g) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80000;
- 20 h) Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100000 bis 1000000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere und Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere;
- i) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250000 bis 700000 ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon;
- 25 j) Polyalkylenen, insbesondere Polyethylenen;
- k) Phenoxyessigsäure-Formaldehyd-Harz;
- l) Cellulosederivate, wie Ethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseacetatphthalat;
- 30 m) tierische, pflanzliche oder synthetische Fette;
- n) Tierische, pflanzliche oder synthetische Wachse oder chemisch modifizierte tierische, pflanzliche Wachse wie Bienenwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Montanesterwachs und Reiskeimölwachs, Walrat, Lanolin, Jojobawachs, Sasolwachs, Japanwachs oder Japanwachtersatz;
- 35 o) Tierische und pflanzliche Proteine wie z.B. Gelatine, Gelatinederivate, Gelatineersatzstoffe, Casein, Molke, Keratin, Sojaprotein; Zein und Weizenprotein;
- p) Mono- und Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, z.B. Stärken, modifizierte Stärken sowie Pektine, Alginate, Chitosan, Carrageene;
- 40 q) pflanzliche Öle, z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim-, Oliven-, Raps(samen)-, Lein-, Ölbaum-, Kokos-, Palmkernöl und Palmöl;

- 5 r) synthetische oder halbsynthetische Öle, z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle;
s) tierische Öle wie z.B. Hering-, Sardine- und Walöl;
t) gehärtete (hydrierte oder teilhydrierte) Öle/Fette wie z.B. von den oben genannten, insbesondere hydriertes Palmöl, hydriertes Baumwollsaatöl, hydriertes Sojaöl;
u) Lackcoatings wie z.B. Terpene, insbesondere Schellack, Tolubalsam, Perubalsam, Sandarak, und Silikonharze;
10 v) Fettsäuren, sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte C₆-bis C₂₄-Carbonsäuren;
w) Kieselsäuren;
x) Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure-derivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.
- 15

Die genannten Beschichtungsmittel können auch in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

20 Als Beispiele für geeignete Polyalkylenglykole a) sind zu nennen: Polypropylenglykole und insbesondere Polyethylenglykole unterschiedlicher Molmasse, wie z. B. PEG 4000 oder PEG 6000, erhältlich von der BASF Aktiengesellschaft unter den Handelsnamen Lutrol E 4000 und Lutrol E 6000.

25 Als Beispiele für obige Polymere b) sind zu nennen: Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere sowie Blockcopolymere, aufgebaut aus Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidblöcken, wie z. B. Polymere, die von der BASF Aktiengesellschaft unter der Handelsbezeichnung Lutrol F68 und Lutrol F127 erhältlich sind.

30 Von den Polymeren a) und b) können vorzugsweise hochkonzentrierte Lösungen von bis zu etwa 50 Gew.-%, wie z. B. etwa 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

35 Als Beispiele für obige Polymere d) sind zu nennen: Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise von der BASF Aktiengesellschaft unter dem Handelsnamen Kollidon oder Luviskol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können hochkonzentrierte Lösungen mit einem Feststoffanteil von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiel für oben genannte Polymere e) ist zu nennen: ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeres, welches von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Kollidon VA64 oder Kollicoat SR vertrieben wird. Von diesen Copolymeren können hochkonzentrierte Lösungen von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, besonders vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiel für obige Polymere f) sind zu nennen: Produkte, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Handelsbezeichnung Mowiol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können Lösungen mit einem Feststoffanteil im Bereich von etwa 8 bis 20 Gew.-% vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für geeignete Polymere g) sind zu nennen: Hydroxypropylmethylcellulosen, wie sie z. B. vertrieben werden von Shin Etsu unter dem Handelsnamen Pharmacoat.

Als Beispiele für oben genannte Polymere h) sind zu nennen: Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Als konkrete Beispiele für geeignete Copolymere sind zu nennen: Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Kollicoat EMM 30D von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eudragit NE 30 D von der Fa. Röhm vertrieben werden; sowie Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Kollicoat MAE 30DP von der BASF Aktiengesellschaft oder unter dem Handelsnamen Eudragit 30/55 von der Fa. Röhm vertrieben werden. Derartige Copolymere können beispielsweise als 10 bis 40 gew.-%ige Dispersionen erfindungsgemäß verarbeitet werden.

Als Beispiele für obige Polymere i) sind zu nennen: Polyvinylacetat-Dispersionen, welche mit Polyvinylpyrrolidon stabilisiert sind und beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Kollicoat SR 30D von der BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden (Feststoffgehalt der Dispersion etwa 20 bis 30 Gew.-%).

Fette, z.B. solche tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Ursprungs; Als Beispiele für tierische Fette m) seien Fette von Schwein, Rind und Gänsen genannt, geeignet ist beispielsweise Rindertalg. Ein geeignetes Rindertalg ist unter dem Handelsnamen Edenor NHIT-G (CAS Nr. 67701-27-3) der Fa. Cognis erhältlich.

Weitere Beschichtungsmittel sind Gelatine, z.B. vom Rind, vom Schwein, vom Fisch.

Weitere Beschichtungsmittel sind Wachse, z.B. pflanzliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Reiskeimölwachs, Japanwachs oder

10

Japanwachtersatz (erhältlich unter dem Handelsnamen Japanwachtersatz 2909, Kahl Wachsraffinerie) etc.; synthetische Wachse, wie Cetylpalmitat (erhältlich unter dem Handelsnamen Cutina CP, CAS 95912-87-1 der Fa. Cognis), tierische Wachse, wie z.B. Lanolin, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat sowie chemisch modifizierte Wachse wie Jojobawachs, Sasolwachs, Montaneesterwachs.

Prinzipiell sind auch andere Beschichtungen aus der Lösung vorstellbar: z.B. Zuckercoating.

Ebenso können pflanzliche Öle q), z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim- und Olivenöl, Raps-, Lein-, Ölbaum-, Kokosnuss-, (Öl)Palmkern- und (Öl)Palmöl; in Betracht kommen. Geeignete Palmöle sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Vegelol PR 265 der Fa. Aarhus Oliefabrik erhältlich. Geeignete Raps(samen)öle sind unter dem Handelsnamen Vegeol PR 267 der Fa. Aarhus Oliefabrik erhältlich. Palmkernöl ist unter dem Handelsnamen Tefacid Palmic 90 (CAS Nr. 57-10-3) der Fa. Karlshamns erhältlich.

Ebenso können halbsynthetische Öle r), z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle und/oder tierische Öle s), z.B. Hering-, Sardinen- und Walöle in Betracht kommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Beschichtungsmittel eingesetzt hydrierte pflanzliche Öle t) einschließlich Triglyceride, wie z.B. hydrierte Baumwollsamensamen-, Mais-, Erdnuss-, Sojabohnen-, Palm-, Palmkern-, Babassu-, Sonnenblumen- und Färberdistelöle. Bevorzugte hydrierte pflanzliche Öle umfassen hydriertes Palmöl, Baumwollsamensamenöl und Sojabohnenöl. Das am meisten bevorzugte hydrierte pflanzliche Öl ist hydriertes Sojabohnenöl. Andere von Pflanzen und Tieren stammende Fette und Wachse sind ebenfalls geeignet.

Die bevorzugt eingesetzten hydrierten pflanzlichen Öle können in verschiedenen polymorphen Formen vorliegen, dieses sind die α -, β - und β' -Form. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden hydrierte pflanzliche Öle eingesetzt, die überwiegend in der β - und β' -Form vorliegen, insbesondere solche, die überwiegend in der β -Form vorliegen. Unter dem Begriff „überwiegend“ ist zu verstehen, dass mindestens 25 %, insbesondere mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 75% der Kristall in der bevorzugten polymorphen Form vorliegen.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von hydriertem Sojabohnenöl mit einem Anteil von über 50 %, insbesondere über 75 %, bevorzugt über 90 % β und/oder β' -Form.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen mit einem Beschichtungsmittel versehen, welches wenigstens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.

Als Salze der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Benzoesäure sowie Ammoniumbenzoat genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-benzoate. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumbenzoate. Als Erdalkalisalze seien genannt Calcium, Strontium und Magnesiumbenzoate, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumbenzoate.

Als Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien die Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole, exemplarisch sei 1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.

Bevorzugt sind Methylbenzoat, Ethylbenzoat, n-Propylbenzoat und Isopropylbenzoat sowie Ethyl-p-Hydroxybenzoat, Natriummethyl-p-hydroxybenzoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Natriumpropyl-p-hydroxybenzoat, Methyl-p-hydroxybenzoat und Natriummethyl-p-hydroxybenzoat.

Derivate der Benzoesäure sind Verbindungen, welche am aromatischen Ring eine, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten tragen.

Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C₁-C₈-Alkyl-, C₂-C₈-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C₂-C₈-Hydroxyalkyl-, C₂-C₈-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C₂-C₈-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₈-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen.

12

Bevorzugte Benzoessäurederivate sind mono-, di- und trihydroxysubstituierte Benzoesäuren.

Beispielsweise seien genannt m-Hydroxybenzoessäure, o-Hydroxybenzoessäure und p-Hydroxybenzoessäure.

5

Beispielsweise seien genannt 2,4-Dihydroxybenzoessäure, 2,5-Dihydroxybenzoessäure, 2,6-Dihydroxybenzoessäure, 2,6-Dihydroxybenzoessäure, 3,5-Dihydroxybenzoessäure, 3,6-Dihydroxybenzoessäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoessäure.

10 Besonders bevorzugt sind monohydroxysubstituierte Benzoesäuren, insbesondere p-Hydroxybenzoessäure.

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Benzoate in Mischung untereinander eingesetzt werden.

15

Bevorzugte Beschichtungsmittel umfassen hydrierte pflanzliche Öle einschließlich Triglyceride, wie z.B. hydrierte Baumwollsaamen-, Mais-, Erdnuss-, Sojabohnen-, Palm-, Palmkern-, Babassu-, Sonnenblumen- und Färberdistelöle. Bevorzugte hydrierte pflanzliche Öle umfassen hydriertes Palmöl, Baumwollsaamenöl und Sojabohnenöl. Das am meisten bevorzugte hydrierte pflanzliche Öl ist hydriertes Sojabohnenöl. Andere von Pflanzen und Tieren stammende Fette und Wachse sind ebenfalls geeignet.

20

Die folgende Tabelle enthält besonders geeignete Beschichtungsmaterialien

25

Bezeichnung	Zusammensetzung	Schmelzbereich	CAS-Nr. / INCI
Cutina CP von Cognis	synthetisches Cetylpalmitat	46-51°C	95912-87-1 Cetyl Palmitate
Edenor NHTI-G von Cognis	Triglycerid	56 - 60°C	67701-27-3*
Edenor NHTI-V von Cognis	Triglycerid	57 - 60°C	67701-27-3* EINECS 266-945-8
Japanwachtersatz Kahl - Wachsraffinerie	komplexes Gemisch aus Wachsester, hauptsächlich Palmitinsäureglycerinester	49 - 55°C	rhus succedanea
Vegeol PR-267 von AARHUS OLIE	25% Colzawar 46, 75% Rucawar FH	70°C	
Vegeol PR-272 von AARHUS OLIE	80% Shoguwar FH, 20% Shoguwar 41	67°C	

Bezeichnung	Zusammensetzung	Schmelz- bereich	CAS-Nr. / INCI
Vegeol PR-273 von AARHUS OLIE	85% Shogumar FH, 15% Shogumar 41	67°C	
Vegeol PR-274 von AARHUS OLIE	90% Shogumar FH, 10% Shogumar 41	67°C	
Vegeol PR-275 von AARHUS OLIE	95% Shogumar FH, 5% Shogumar 41	67°C	
Vegeol PR-276 von AARHUS OLIE	80% Soyale FH, 20% Soyale 41 re-esterified	65°C	
Vegeol PR-277 von AARHUS OLIE	85% Soyale FH, 15% Soyale 41 re-esterified	65°C	
Vegeol PR-278 von AARHUS OLIE	90% Soyale FH, 10% Soyale 41 re-esterified	66°C	
Vegeol PR-279 von AARHUS OLIE	95% Soyale FH, 5% Soyale 41 re-esterified	67°C	
Tefacid von Karlshamns	palm kernel oil Tefacid Palmic 90	65°C	57-10-3

Soybean fat powder von Sankyu/Japan		65-70°C	
-------------------------------------	--	---------	--

Kollicoat EMM 30 D von BASF	2-propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester polymer with ethyl 2-propenoate		9010-88-2
Kollicoat MAE von BASF	Ethylacrylat – Methacrylsäure - Copolymer		25212-88-8 Acrylates Copolymer
Acronal S 600 von BASF	Styrol – Acrylsäureester - Copolymer		
Diofan 233 D von BASF	Vinylidenchlorid - Acrylsäuremethyl-ester - Copolymer		
Poligen WE 3 von BASF	Ethylen - Acrylsäure - Copolymer		
Dispersion 1286 von Paramelt	polyethylene dispersion in water		
Aquasil PE 1286			

Die Beschichtungsmittel können sowohl einzeln als auch in Mischungen untereinander eingesetzt werden. In einer Ausführungsform der Erfindung werden dem oder den Beschichtungsmitteln Talkum und/oder Aluminiumsilikate wie z.B. Zeolithe, Feldspäte oder Feldspatvertreter zugefügt. Talkum = $Mg_3(OH)_2/Si_4O_{10}$ auch Speckstein genannt.

Für die Beschichtung kann z.B. eine möglichst hochkonzentrierte, noch sprühfähige Flüssigkeit, wie z. B. eine bis 50 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer der genannten Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden. Ebenso könne pulverförmige Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen neben den Hydroformiaten weitere Bestandteile enthalten. Die Wahl der weiteren Bestandteile richtet sich dabei nach dem gewählten Einsatzgebiet der so erhältlichen Zubereitungen. Als weitere Bestandteile im Sinne der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise folgende Stoffe genannt: Organischen Säuren, Vitamine, Carotinoide, Spurenelementen, Antioxidantien, Enzyme, Aminosäuren, Mineralstoffen, Emulgatoren, Stabilisatoren, Konservierungsmittel, Bindemittel, Antibackmittel und/oder Geschmacksstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen weiterhin enthalten mindestens eine kurzkettige Carbonsäure und/oder mindestens ein Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Derivat der kurzkettigen Carbonsäure.

Unter kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können. Unter „kurzkettig“ im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, die bis zu 12 C-Atome enthalten, insbesondere bis zu 10 C-Atome, insbesondere bis zu 8 C-Atome.

Die kurzkettigen Carbonsäuren weisen üblicherweise ein Molekulargewicht kleiner 750 auf. Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydrocam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim oder Nitril vorliegen.

Derivate der kurzkettigen Carbonsäuren sind Carbonsäuren, welche entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts einfach, zweifach, dreifach oder mehrfach substituiert sind.

Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-,

15

C2-C8-Hydroxyalkyl, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino, Carboxy- oder Imino-gruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen.

5

Als Beispiele für erfindungsgemäße kurzkettige Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Zitronensäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, o.m.p.-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure.

10

15

Als Salze der kurzkettigen Carbonsäuren seinen Alkali- und/oder Erdalkalisalze sowie Ammoniumsalze genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-salze. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumsalze. Als Erdalkalisalze seinen genannt Calcium, Strontium und Magnesiumsalze, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumsalze.

20

Als Ester der kurzkettigen Carbonsäuren seien die Ester mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole, exemplarisch sei 1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.

30

Bevorzugte Ester sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und Isopropyl-Ester.

35

Besonders bevorzugt ist der Einsatz der Säuren und/oder Salze und/oder Ester von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Fumarsäure, Salicylsäure, Zitronensäure, Milchsäure und/oder Weinsäure.

40

Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumpropionat.

Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von kurzkettigen Carbonsäuren, die als Beschichtungsmittel w) beschrieben sind.

5

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten kurzkettigen Carbonsäuren, Salze und/oder Ester in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

10

Geeignete Verbindungen sind die unter Beschichtungsmittel x) genannten Verbindungen.

15

20

25

30

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen neben den Hydroformiaten Träger enthalten. In dieser Ausführungsform liegen die Hydroformiate bevorzugt an den Träger gebunden vor. Als Träger eignen sich „inerte“ Trägermaterialien, d.h. Materialien die keine negativen Wechselwirkungen mit den in der erfindungsgemäßen Zubereitung eingesetzten Komponenten zeigen. Selbstverständlich muss das Trägermaterial für die jeweilige Verwendungen als Hilfsstoff, z.B. in Tierfuttermitteln, unbedenklich sein. Als Trägermaterialien eignen sich sowohl anorganische als auch organisch Träger. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermolekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höhermolekulare organische Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat Kieselgur oder Kieselsäure bzw. Kieselsäurederivate, wie z.B. Siliziumdioxide, Silicate oder Kieselgele. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbesondere Maisstärke, Maisspindelmehl, gemahlene Reishüllen, Weizengrieskleie oder Getreidemehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder -kleie oder Gemische davon.

35

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen neben den Hydroformiaten Zuschlagstoffe enthalten. Unter "Zuschlagstoffen" werden Stoffe verstanden, die der Verbesserung der Produkteigenschaften, wie Staubverhalten, Fließeigenschaften, Wasseraufnahmefähigkeit und Lagerstabilität dienen. Zuschlagstoffe und/oder Mischungen davon können auf der Basis von Zuckern z.B. Lactose oder Maltodextrin, auf der Basis von Getreide- oder Hülsenfruchtprodukten z.B. Maisspindelmehl, Weizenkleie und Sojaschrot, auf der Basis von Mineralsalzen u.a. Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Kaliumsalze, sowie auch D-Pantothenensäure

oder deren Salze selbst (chemisch oder fermentativ hergestelltes D-Pantothensäuresalz) sein.

5 Die erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen können die weiteren Bestandteile, Träger und Zuschlagsstoffe in Mischungen enthalten.

10 Die erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen liegen üblicherweise in fester Form, wie z.B. Pulver, Agglomerat, Adsorbat, Granulat und/oder Extrudat vor. Die Pulver weisen üblicherweise eine mittlere Partikelgröße von 1 µm bis 10000 µm, insbesondere 20 µm bis 5000 µm auf.

Die mittlere Partikelgrößenverteilung wird wie folgt bestimmt:

15 Die pulverförmigen Produkte werden auf einem Gerät der Firma Malvern Instruments GmbH, Mastersizer S., Serial Number: 32734-08, untersucht. Zur Beschreibung der Breite der Partikelgrößenverteilung werden für die Pulver die Werte $D(v,0.1)$, $D(v,0.5)$ und $D(v,0.9)$ bestimmt sowie die mittlere Partikelgröße der Verteilung $D[4,3]$ angegeben.

20 Verfahren zur Herstellung

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen sind alle Verfahren geeignet, bei denen man Zubereitungen erhält, deren Oberfläche zumindest zu 50 % insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80,
25 insbesondere mindestens 90 % bedeckt ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen, bei dem man die Hydroformiate durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.
30

Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmittel sublimiert und auf den zu beschichtenden Zubereitungen desublimiert, d.h. niedergeschlagen. Solche Verfahren sind aus der Literatur bekannt als Sublimations- oder Desublimationsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es das Beschichtungsmittel homogen und in gewünschten Schichtdicken aufzutragen. Das Verfahren der Sublimation und Desublimation ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Kapitel 4.1. Geeignete Verdampfer (Sublimatoren) sind solche wie in Ullmanns a.o.o Kapitel 5.1 beschrieben, Kondensatoren (Desublimatoren) wie in Kapitel 5.2 beschrieben, Apparateausführungen und Verschaltungen
35

sind in den Abbildungen 5,6,7, 9 und 10 beschrieben auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Als weiterer möglicher Kondensator sei die Wirbelschicht genannt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei diesem Verfahren als Beschichtungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Stoffklasse x) eingesetzt.

- 10 Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem man die Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in einem geeigneten Apparat vorlegt und mit einem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile, beschichtet.

- 15 Als geeignete Apparate seien exemplarisch genannt: Mischer, Wirbelschicht, Dragiertrommeln und Trommelcoater.

- 20 Die vorteilhafterweise pulverförmig vorliegenden Hydroformiate (z.B. in kristalliner, amorpher Form, in Form von Adsorbaten, Extrudaten, Granulaten und oder Agglomeraten) werden hierbei in dem geeigneten Apparat, bevorzugt in einer Wirbelschicht oder einem Mischer vorgelegt. Die Hydroformiate werden, ggf. zusammen mit sogenannten Zuschlagstoffen und weiteren Bestandteilen vorgelegt. Pflugscharen, Schaufeln, Messerköpfe, Knetelemente, Koller, Schnecken oder ähnliches sorgen für eine mehr oder minder intensive Produktdurchmischung. Klassische Beispiele sind Intensivmischer, Pflugscharmischer, Konusschneckenmischer oder ähnliche Apparate.

- 25 Auch sehr flache, kasten- oder trogförmige Bauformen mit einer oder mehreren Schnecken sind einsetzbar. Weitere Bauformen sind schnelllaufende Mischer wie z.B. der Turbolizer® Mixer/Coater von Hosokawa Micron B.V., Knetter, Kollergänge sowie alle Arten von Trommelcoatern oder Dragiertrommeln.

- 30 Alternativ ist die Produktdurchmischung über eine Bewegung des gesamten Behälters in sogenannten Freifallmischern möglich. Beispiele hierfür sind Beschichtungsteller, Taumelmischer, V-Mischer, Trommelmischer oder ähnliches. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von pneumatischen Mischern. Die Mischung von Feststoffen ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth
35 Edition, 2000, Mixing of Solids beschrieben.

Die Beschichtung kann entweder direkt in dem Apparat nachgeschaltet durchgeführt werden.

19

Das genannte Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden (in entsprechend diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischern)

- 5 In Einzelfällen kann es erforderlich sein, beim Aufbringen des Beschichtungsmittels oder unmittelbar danach/davor Puderungsmittel wie Talkum, Silikate oder ähnliches zum Vermeiden von Verklebungen zuzugeben.

- 10 Die Dosierung/Zugabe des Beschichtungsmittels erfolgt ggf. zusammen mit weiteren Bestandteilen üblicherweise über Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen. Beispiele hierfür sind Lanzen, Brauseköpfe, Einstoff- oder Mehrstoffdüsen, in seltenen Fällen rotierende Tropf- oder Zerstäubungseinrichtungen. Im einfachsten Fall ist die Zugabe auch lokal als konzentrierter Strahl möglich.

- 15 Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem man Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt und Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt.

- 20 In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird das zunächst feste Beschichtungsmittel in einen geeigneten Apparat gegeben und infolge einer Wandbeheizung des Apparats oder der Welle oder infolge des mechanischen Energieeintrags geschmolzen oder erweicht. Die Hydroformiate und gegebenenfalls weiteren Bestandteile und/oder
25 Zuschlagsstoffe werden zugegeben und mit dem geschmolzenen oder erweichten Beschichtungsmittel überzogen.

- 30 In einer Ausführungsform dieses Verfahrens werden zusätzlich zum werden Beschichtungsmittel Träger im Mischer vorgelegt und ggf. vorgemischt und infolge hohem mechanischem Energieeintrags im selben oder in separaten Apparaten (Beispiele sind alle bereits genannten Mischer aber auch langsamlaufende Mühlen und Trockner) werden die Hydroformiate sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen beschichtet.

- 35 Die Zugabe der Beschichtungsmittel kann bei Überdruck, Normaldruck oder bei Unterdruck gegen Atmosphäre, vorzugsweise bei Normaldruck und Unterdruck erfolgen.

- 40 In einzelnen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Hydroformiate sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffe und/oder das Beschichtungsmittel

20

vorzuheizen oder zu kühlen (Veränderung von Viskosität, Veränderung der Benetzungseigenschaften, Beeinflussung der Erstarrungseigenschaften) sowie Wärme über die Behälterwand und/oder die Mischwerkzeuge zuzuführen oder zu entziehen. In einzelnen Fällen kann es erforderlich sein, Wasser- oder Lösungsmitteldämpfe abzuführen. Eine Veränderung der Benetzungseigenschaften kann auch durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen wie Emulgatoren oder ähnliches erreicht werden.

Zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften kann es vorteilhaft sein, den Mischer zu evakuieren sowie ggfls mit Schutzgas zu überdecken. In Abhängigkeit vom Beschichtungsmaterial ist dies mehrfach zu wiederholen.

Die Zugabe der Hydroformiate, ggfls. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagstoffen sowie der Beschichtungsmittel kann bei Bedarf an unterschiedlichen Orten im Apparat erfolgen.

Der Zugabeort für Beschichtungsmittel oder Zuschlagstoffe wird entsprechend der Anforderungen variiert und vom Fachmann ausgewählt. Die oben beschriebenen Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen sind je nach Bedarf über der Produktschicht (Topsprayverfahren) angeordnet oder in die Produktschicht eingetaucht (von der Seite über Apparatwände, durch Kanäle in den Mischwerkzeugen oder von unten über Apparate- oder Wirbelböden) angeordnet.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem man die Hydroformiate, (gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen) und dem Beschichtungsmittel in einem geeigneten Apparat mischt, anschließend in einem Extrusionsverfahren verstrangt und danach durch Brechen und/oder Verrunden in Granulate überführt.

In einer weiteren Ausführungsform wird nach dem Mischen eine Pressagglomeration mit ggf. nachgeschalteter Zerkleinerung und Fraktionierung zur Granulation genutzt (z.B. Tablettierung oder Walzenkompaktierung).

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen diskontinuierlich oder kontinuierlich in Wirbelschichten erfolgen. Die Bewegung der Partikeln erfolgt durch das gegebenenfalls heiße oder gekühlte Wirbelgas. Als Wirbelgas sind z.B. Luft oder auch Inertgas (z.B. Stickstoff) geeignet. In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, über die Behälterwand sowie über in die Wirbelschicht eingetauchte Wärmetauscherflächen Wärme zuzu-

führen oder zu entziehen. Geeignete Wirbelschichten sowie die erforderliche Peripherie sind Stand der Technik.

5 Die diskontinuierliche oder kontinuierliche Dosierung und gegebenenfalls die Vorheizung der Hydroformiate, gegebenenfalls der weiteren Bestandteile und Zuschlagstoffe erfolgt durch oben beschriebenen Einrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind.

10 Beispielsweise können die Hydroformiate in einem Wirbelbett vorgelegt werden. Diese werden verwirbelt und durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion oder einer Schmelze eines geeigneten Beschichtungsmittels beschichtet.

15 Hilfreich sind nach dem Stand der Technik bekannte Einbauten, welche eine gezielte Durchmischung des zu beschichtenden Feststoffs unterstützen. Beispiele hierfür sind drehende Verdrängungskörper, Wursterrohre aber auch speziell gefertigte Wirbelbodengeometrien (Neigung und/oder Perforierung des Bodens) oder die Unterstützung der gezielten Feststoffbewegung durch sinnvoll angeordnete Düsen, z.B. tangential angeordnete Einstoff- oder Zweistoff oder Mehrstoffdüsen.

20 Die Herstellung von beschichteten Zubereitungen, enthaltend Hydroformiate kann in Einzelfällen vorteilhaft in Kombination von Mischer und Wirbelschicht erfolgen.

25 Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel dispergiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.

30 In einer Ausführungsform dieses Verfahren können die Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Form einer Schmelze eingesetzt werden.

35 In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen beschichteten Zubereitungen erhalten, indem man die Hydroformiate (und gegebenenfalls die weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe) in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel suspendiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerstäubt und/oder zerteilt und erstarren lässt. Geeignete Beschichtungsmittel in Form von Schmelzen sind Stoffe deren Schmelzpunkt kleiner ist als der Schmelzpunkt der zu

22

suspendierenden Hydroformiate. Beispielsweise seien genannt Fette, Wachse, Öle, Lipide, lipidartige und lipidlösliche Substanzen mit entsprechenden Schmelzpunkten.

5 Diese Suspensionen werden anschließend in einem Kaltgasstrom – mit und ohne Verwendung von Bepuderungsmitteln – zerstäubt, so dass beschichtete Zubereitungen, enthaltend Hydroformiate, entstehen. Diese Verfahren sind dem Fachmann beispielsweise unter den Begriffen Sprühkühlung, Sprüherstarrung, Prillen oder Schmelzeverkapselung sowie Erstarren auf Kühlbändern, -walzen, Pastilliertellern und -bändern bekannt.

10 Bevorzugt werden die Schmelzen in einem ersten Schritt hergestellt, bevor die Hydroformiate zugegeben und suspendiert werden. Das Suspendieren kann batchweise im Rührkessel oder auch kontinuierlich in z.B. dafür geeigneten Pumpen oder infolge ausreichend hoher Turbulenz einfach in Injektoren und Rohrleitungen erfolgen.

15 Möglich ist auch der Einsatz statischer Mischer. Die Schutzbeheizung der erforderlichen Anlagenteile – einschließlich der Leitungen und Zerstäubungsorgane – ist dem Fachmann bekannt.

20 Als Kühlgas kommen bevorzugt Luft und Stickstoff in Frage. Die Gasführung kann im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom erfolgen. Das Verfahren kann in klassischen Sprüh-, Prilltürmen oder sonstigen Behältern durchgeführt werden. Wirbelschichten mit und ohne Hold-up sind ebenfalls geeignet. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Die Abtrennung des Feststoffs ist z.B. in Zyklonen oder Filtern möglich. Alternativ ist das Auffangen des Feststoffs mit und ohne Nach-

25 kühlung in Wirbelschichten oder Mischern denkbar.

Als Zerstäubungsorgane sind Düsen (Ein- und Zweistoffdüsen oder Sonderbauformen) sowie Zerstäuberräder oder Zerstäuberscheiben oder -teller oder Zerstäuberkörbe - oder Sonderbauformen hiervon - geeignet.

30 In einer weiteren Ausführungsform zerstäubt und erstarrt man die so erhältlichen Dispersionen in Flüssigkeiten, in denen weder die Hydroformiate noch die Beschichtungsmittel löslich sind. Eine klassische Festflüssigtrennung mit anschließender Trocknung führen zur erfindungsgemäßen Zubereitung.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate, bei dem man Hydroformiate, ggl. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen in einem Beschichtungsmittel, insbesondere einem lipophilen Beschichtungsmittel dispergiert,

40 in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und

23

Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide emulgiert und anschließend einer Sprühtrocknung unterwirft.

- 5 Bei diesem Verfahren werden bevorzugt sehr feinkörnige Hydroformiate eingesetzt, die beispielsweise durch Fällung, Kristallisation, Sprühtrocknung oder Mahlung erhalten werden.

- 10 In einer Ausführungsform können den Hydroformiaten vor der Dispergierung in der lipophilen Komponente ein oder mehrere Emulgatoren und/oder Stabilisatoren zugegeben werden.

- 15 Als lipophile Beschichtungsmittel eignen sich Schmelzen aus Fetten, Ölen, Wachsen, Lipiden, lipidartigen und -lipidlöslichen Stoffen mit einem Schmelzpunkt der kleiner ist als der Schmelzpunkt der eingesetzten Hydroformiate.

- 20 Die so erhaltenden Dispersionen (die Hydroformiate enthaltende Öltröpfchen) werden in einem anschließenden Verfahrensschritt in einer wässrige Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide vorzugsweise Maisstärke emulgiert. Die so erhaltenen Emulsionen werden einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterworfen.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen die Hydroformiate an einen Träger gebunden.

- 30 Die Herstellung der Träger gebundenen Zubereitungen erfolgt nach dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren, wie z.B. durch Adsorption der erfindungsgemäßen Zubereitungen in flüssiger Form an die Trägersubstanzen.

Anwendung

- 35 Die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen eignen sich zur Verwendung in Futtermitteln für Tiere (Tierfuttermittel). Beispielsweise seien genannt: Schweine, Wiederkäuer, Geflügel und andere Haus- und Nutztiere. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere für Mastgeflügel (Broiler, Puten, Gänse), sowie für Mastschweine.

24

Die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Tierfuttermitteln in Form von Futtermittelzusatzstoffen.

5 Futtermittelzusatzstoffe sind gemäß Futtermittelgesetz insbesondere solche Stoffe, die einzeln oder in Form von Zubereitungen dazu bestimmt sind, Futtermitteln zugesetzt zu werden, um

- die Beschaffenheit der Futtermittel oder der tierischen Erzeugnisse zu beeinflussen,
- den Bedarf der Tiere an bestimmten Nähr- oder Wirkstoffen zu decken oder die
- 10 tierische Erzeugung zu verbessern, insbesondere durch Einwirkung auf die Magen- und Darmflora oder die Verdaulichkeit der Futtermittel oder durch Verringerung von Belästigungen durch Ausscheidungen der Tiere, oder
- besondere Ernährungszwecke zu erreichen oder bestimmte zeitweilige ernährungsphysiologische Bedürfnisse der Tiere zu decken.

15 Als Futtermittelzusatzstoffe gelten weiterhin Stoffe, die durch Rechtsverordnung nach § 4 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe b des Futtermittelgesetzes als Zusatzstoffe zugelassen sind.

20 Die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Prämixen für Tierfuttermittel. Prämixe sind Mischungen von Mineralstoffen, Vitaminen, Aminosäuren, Spurenelementen sowie ggfs. Enzymen. Mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen ist es möglich Prämixe, enthaltend Hydroformiate herzustellen.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hydroformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 30 (i) eine beschichtete Zubereitung enthaltend Hydroformiate zu einem Prämix gibt
(ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hydroformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 40 (i) eine flüssige Zubereitung enthaltend Hydroformiate zu einem Prämix gibt
(ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hydroformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man eine flüssige Zubereitung enthaltend
5 Hydroformiate mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die flüssigen Zubereitungen direkt mit dem Futter gemischt werden oder dem Trinkwasser der Tiere zugegeben werden.
10

Die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen eignen sich insbesondere als sogenannte „Acidifier“. Unter Acidifier werden solche Stoffe verstanden, die den pH-Wert absenken. Dabei sind sowohl solche Stoffe umfasst, die den pH-Wert im Substrat (z.B. Tierfutter) absenken als auch solche die den pH-Wert im
15 Magen-Darm Trakt des Tier absenken.

Die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Leistungsförderer. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Leistungsförderer für Schweine und Geflügel eingesetzt.
20

Die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Futtermittelzusatzstoffe die den pH-Wert im Magen-Darm Trakt des Tieres absenken und dadurch zur Stabilisierung einer vorteilhaften intestinalen
25 Mikroflora beitragen. Des weiteren kann durch das Dissoziationsvermögen der erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen ein antimikrobieller Effekt insbesondere auf unerwünschte Bakterien (beispielsweise *E. Coli*) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen derart eingesetzt, dass der pH-Wert über den Magen
30 hinaus, noch im Bereich des weiteren Verdauungstraktes, reduziert wird. Dies ist insbesondere vorteilhaft bei Geflügel.

Tierfuttermittel werden so zusammengesetzt, dass der entsprechende Bedarf an Nährstoffen für die jeweilige Tierart optimal gedeckt wird. Im allgemeinen werden
35 pflanzliche Futtermittelkomponenten wie Mais-, Weizen- oder Gerstenschrot, Sojavollbohnsenschrot, Sojaextraktionsschrot, Leinextraktionsschrot, Rapsextraktionsschrot, Grünmehl oder Erbsenschrot als Rohproteinquellen gewählt. Um einen entsprechenden Energiegehalt des Futtermittels zu gewährleisten, werden Sojaöl oder andere tierische oder pflanzliche Fette zugegeben. Da die pflanzlichen Proteinquellen
40 einige essentielle Aminosäuren nur in unzureichender Menge beinhalten, werden

Futtermittel häufig mit Aminosäuren angereichert. Hierbei handelt es sich vor allem um Lysin und Methionin. Um die Mineralstoff- und Vitaminversorgung der Nutztiere zu gewährleisten, werden außerdem Mineralstoffe und Vitamine zugesetzt. Die Art und Menge der zugesetzten Mineralstoffe und Vitamine hängt von der Tierspezies ab und ist dem Fachmann bekannt (s. z.B. Jeroch et al., Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere, Ulmer, UTB). Zur Deckung des Nährstoff- und Energiebedarfs können Alleinfutter verwendet werden, die alle Nährstoffe im bedarfsdeckenden Verhältnis zueinander enthalten. Es kann das einzige Futter der Tiere bilden. Alternativ kann zu einem Körnerfutter aus Getreide ein Ergänzungsfutter gegeben werden. Hierbei handelt es sich um eiweiß-, mineralstoff- und vitaminreiche Futtermischungen, die das Körnerfutter sinnvoll ergänzen.

Die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen eignen sich weiterhin als Konservierungsmittel, insbesondere als Konservierungsmittel für Grünfutter und/oder Tierfutter.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen Vorteilhafterweise bei der Herstellung von Silage eingesetzt werden können. Sie beschleunigen die Milchsäuregärung bzw. Verhindern ein Nachgären. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen als Silierungsmittel (Silierhilfsmittel).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten oder flüssigen Zubereitungen in Düngemitteln.

Beispiel 1: Herstellung von beschichteten Zubereitungen

Schmelzagglomeration im Intensivmischer R02, Fa. Eirich

1000 kg Trinatriumhydrogenformiat wurden im Mischer vorgelegt und über die elektrische Begleitheizung bei rotierendem Mischertopf ($n = 84 \text{ min}^{-1}$) auf eine Produkttemperatur von 50°C aufgeheizt. 0,290 kg Vegeol PR 273 wurden als Binde-/Coatingmittel nach Vorwärmung auf $T = 85^\circ\text{C}$ schmelzflüssig im Vollstrahl mit einer Sprühdrate von 40 g/min zugegeben. Während der Schmelzezugabe rotierten Mischertopf ($n = 84 \text{ min}^{-1}$) und Sternwirbler ($n = 900 \text{ min}^{-1}$) gegenläufig. Nach Beendigung der Schmelzezugabe wurde das Produkt über 3 min nachgranuliert, dabei rotierten Mischertopf ($n = 84 \text{ min}^{-1}$) und Sternwirbler ($n = 900 \text{ min}^{-1}$) gleichläufig. Es stellte sich eine Produkttemperatur von $T = 58^\circ\text{C}$ ein. Die Abkühlung auf 35°C erfolgte bei

27

ruhemdem Mischer. Danach lagen stabile Agglomerate, aufgebaut aus Primäragglomeraten, separiert vor.

Schüttdichte: 610 kg/m³

Siebanalyse Planschwingsieb:

- 5 Massenanteil Feingut (< 0,5 mm): 12,5%
 Massenanteil Grobgut (> 1,4 mm): 24,5%
 Massenanteil Nutzgut: (0,5-1,4mm): 63%

10 Beispiel 2 Fütterungsversuch mit beschichteten Zubereitungen

Ein Fütterungsversuch wurde mit einem Tag alten Hühnern durchgeführt. Trinatriumhydrogenformiat wurde mit 0, 15 und 30 Gew.-% hydriertem Sojabohnenöl beschichtet. Es wurden pro Dosis 2 Wiederholungen durchgeführt, pro Fütterungsversuch jeweils 10

15 Hühner eingesetzt.

Eine Standard Weizen-Soja Nahrung wurde als Negativkontrolle eingesetzt. Die beschichteten Trinatriumhydrogenformiat Zubereitungen wurden der Nahrung im Austausch zu Cellulose zugesetzt (1% in der Negativkontrolle).

20

Die Verbesserung bei der Gewichtszunahme und der Futterverwertung nach 21 Tage des Fütterungsversuchs sind in folgender Tabelle gezeigt:

Ergebnisse der Fütterung im Vergleich zur Negativkontrolle [%] nach 21 Tagen

Beschichtung [Gew.-%]	0		15		30	
Gehalt an Trinatriumhydro- genformiat [Gew.- %]	0.4	0.8	0.4	0.8	0.4	0.8
Gewichtszunahme	+2	+2	+4	+4	+6	+4
FCR (feed conversion rate)	+2	+5	+5	+1	+4	+3

25

Beispiel 3: Flüssige Zubereitung

- 30 40 g Trinatriumhydrogenformiat werden mit 60 g Wasser gemischt. Man erhält eine Lösung, enthaltend

40 Gew.-% Trinatriumhydrogenformiat
60 Gew.-% Wasser.

5 Beispiel 4: Flüssige Zubereitung mit Benzoesäure

Zur Lösung nach Beispiel 3 werden 5 g Benzoesäure zugegeben. Dies entspricht einem Anteil von 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtlösung.

Patentansprüche

1. Beschichtete Zubereitung, enthaltend

5 mindestens ein Hydroformiat der allgemeinen Formel (I)



wobei M = Na, K, Cs, NH₄ bedeutet.

10 2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroformiat Trinatriumhydroformiat eingesetzt wird.

15 3. Zubereitung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder Träger enthält.

20 4. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsmittel wenigstens eine Verbindung eingesetzt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

25 a) Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 400 bis 15000, wie z.B. 400 bis 10000;

30 b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren mit einem zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20000, insbesondere Blockcopolymere von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;

25 c) Substituierte Polystyrole, Maleinsäurederivate sowie Styrolmaleinsäurecopolymere;

30 d) Polyvinylpyrrolidone mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 7000 bis 1000000;

30 e) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30000 bis 100000;

30 f) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10000 bis 200000, Polyphthalsäurevinylester;

30 g) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80000;

30

- h) Alkyl(meth)acrylat-Polymere und –Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100000 bis 1000000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere und Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere;
- 5 i) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 250000 bis 700000 ggf. Stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon;
- j) Polyalkylenen, insbesondere Polyethylenen;
- k) Phenoxyessigsäure-Formaldehyd-Harz;
- l) Cellulosederivate, wie Ethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseacetatphthalat;
- 10 m) tierische, pflanzliche oder synthetische Fette;
- n) Tierische, pflanzliche oder synthetische Wachse oder chemisch modifizierte tierische, pflanzliche Wachse wie Bienenwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Montanesterwachs und Reiskeimölwachs, Walrat, Lanolin, Jojobawachs, Sasolwachs, Japanwachs oder Japanwachersatz;
- 15 o) Tierische und pflanzliche Proteine wie z.B. Gelatine, Gelatinederivate, Gelatineersatzstoffe, Casein, Molke, Keratin, Sojaprotein; Zein und Weizenprotein;
- p) Mono- und Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, z.B. Stärken, modifizierte Stärken sowie Pektine, Alginate, Chitosan, Carrageene;
- 20 q) Pflanzliche Öle, z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim-, Oliven-, Raps(samen)-, Lein-, Ölbaum-, Kokos-, Palmkernöl und Palmöl;
- r) Synthetische oder halbsynthetische Öle, z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle;
- s) Tierische Öle wie z.B. Hering-, Sardine- und Walöl;
- 25 t) Gehärtete (hydrierte oder teilhydrierte) Öle/Fette wie z.B. von den oben genannten, insbesondere hydriertes Palmöl, hydriertes Baumwollsaatöl, hydriertes Sojaöl;
- u) Lackcoatings wie z.B. Terpene, insbesondere Schellack, Tolubalsam, Perubalsam, Sandarak, und Silikonharze;
- 30 v) Fettsäuren, sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte C₆-bis C₂₄-Carbonsäuren;
- w) Kieselsäuren;
- x) Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.
- 35

5. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm bis 10 000 µm, insbesondere 20 µm bis 5000 µm vorliegt.
- 5
6. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man
- 10
- (i) mindestens ein Hydroformiat, gegebenenfalls unter Zumischung weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe vorlegt
- (ii) die so erhaltene Mischung mit einem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen beschichtet.
- 15
7. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man
- (i) Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt
- (ii) mindestens ein Hydroformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt
- 20
8. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man die Hydroformiate vor der Beschichtung auf ein Trägermaterial aufbringt.
- 25
9. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man
- 30
- (i) mindestens ein Hydroformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel dispergiert
- (ii) die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.

10. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man
- 5 (i) mindestens ein Hydroformiat gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagsstoffen in einem Beschichtungsmittel, insbesondere einem lipophilen Beschichtungsmittel dispergiert,
 - (ii) in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide
10 emulgiert
 - (iii) und einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterwirft.
11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens
15 einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man mindestens ein Hydroformiat durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.
12. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Prämixen für Tierfuttermitteln.
20
13. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Futtermittelzusatzstoffen und/oder Tierfuttermitteln, insbesondere für Schweine, Geflügel und Kälber.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Hydroformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (i) eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur einem Prämix gibt
 - 30 (ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.
15. Tierfuttermittel enthaltend eine Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche.
35

33

16. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Leistungsförderer und/oder Wachstumsförderer.
17. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Acidifier.
18. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Konservierungsmittel.
19. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Siliermittel.
20. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Düngemitteln.

5

10

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23K1/00 A23K1/16 A23K3/00 A23K3/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 273 238 A (BASF AG) 8 January 2003 (2003-01-08) paragraphs '0008!', '0009!', '0014!', '0015!', '0022!', '0027!', '0034!', '0040!; claim 3; example 3; table 1a	1-20
X	EP 0 009 366 A (BP NUTRITION) 2 April 1980 (1980-04-02) page 1, lines 1-21; claims; examples 1,3	1-20
X	US 4 220 661 A (HUITSON JOHN J) 2 September 1980 (1980-09-02) examples 2,3	1-20
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2004

Date of mailing of the international search report

19/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinaldi, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No

PCT/EP2004/006296

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FURUMOTO CHIKASHI ET AL: "AMMONIUM TETRAFORMATE-CONTAINING COMPLETE FEED COMPOSITIONS AND THEIR MANUFACTURE" STN CAPLUS, 1989, XP002945138 abstract	1,6-8
X	GB 1 587 518 A (BP CHEM INT LTD) 8 April 1981 (1981-04-08) page 1, line 9 - line 55; claims	1-20
X	WO 99/12435 A (SELMER OLSEN INGVAR ; HJOERNEVIK LEIF (NO); NORSK HYDRO AS (NO); ANDER) 18 March 1999 (1999-03-18) claims; tables 1,4	1-20
A	GIBBS B F ET AL: "ENCAPSULATION IN THE FOOD INDUSTRY: A REVIEW" INTERNATIONAL JOURNAL OF FOOD SCIENCES AND NUTRITION, CARFAX PUBLISHING LTD, GB, vol. 50, no. 3, 1999, pages 213-224, XP009013399 ISSN: 0963-7486 the whole document	1-20
P,X	WO 2004/017753 A (SELMER-OLSEN INGVAR ; HJOERNEVIK LEIF (NO); NORSK HYDRO AS (NO)) 4 March 2004 (2004-03-04) page 9, paragraph 2	1-4
A	EP 0 411 827 A (BP CHEM INT LTD) 6 February 1991 (1991-02-06) claims; examples 2-4	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006296

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1273238	A	08-01-2003	NO 951883 A	13-11-1996
			EP 1273238 A2	08-01-2003
			AU 709672 B2	02-09-1999
			AU 5781696 A	29-11-1996
			BG 102089 A	31-07-1998
			BR 9608833 A	15-06-1999
			CA 2220672 A1	14-11-1996
			CN 1187759 A ,B	15-07-1998
			CZ 9703506 A3	18-03-1998
			DE 825818 T1	25-06-1998
			EA 406 B1	24-06-1999
			EP 0825818 A1	04-03-1998
			ES 2114515 T1	01-06-1998
			HU 9801943 A2	30-11-1998
			JP 11504818 T	11-05-1999
			LT 97176 A ,B	25-03-1998
			WO 9635337 A1	14-11-1996
			NZ 308235 A	29-04-1999
			PL 323476 A1	30-03-1998
			RO 117141 B1	30-11-2001
			SK 150497 A3	08-04-1998
			US 5935625 A	10-08-1999
EP 0009366	A	02-04-1980	AT 1266 T	15-07-1982
			DE 2963248 D1	19-08-1982
			DK 385979 A	15-03-1980
			EP 0009366 A1	02-04-1980
			IE 790121 L	14-03-1980
			IE 48633 B1	03-04-1985
			NZ 191563 A	29-05-1981
US 4220661	A	02-09-1980	CA 1066617 A1	20-11-1979
			DE 2653448 A1	07-07-1977
			FI 763155 A ,B,	28-05-1977
			NL 7612828 A ,B,	01-06-1977
			NO 763788 A ,B,	31-05-1977
			SE 425455 B	04-10-1982
			SE 7612196 A	28-05-1977
GB 1587518	A	08-04-1981	AT 907576 A	15-05-1979
			IT 1072625 B	10-04-1985
			SE 407886 B	23-04-1979
			SE 7613493 A	09-06-1977
WO 9912435	A	18-03-1999	NO 974200 A	12-03-1999
			AU 9098598 A	29-03-1999
			DE 69802700 D1	10-01-2002
			DK 1014809 T3	25-03-2002
			EP 1014809 A1	05-07-2000
			JP 2001515848 T	25-09-2001
			WO 9912435 A1	18-03-1999
WO 2004017753	A	04-03-2004	WO 2004017753 A1	04-03-2004
EP 0411827	A	06-02-1991	AT 98439 T	15-01-1994
			AU 622570 B2	09-04-1992
			AU 5994190 A	31-01-1991
			CA 2021973 A1	30-01-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0411827	A	DE 69005224 D1	27-01-1994
		DE 69005224 T2	31-03-1994
		DK 411827 T3	11-04-1994
		EP 0411827 A1	06-02-1991
		ES 2062381 T3	16-12-1994
		IE 902731 A1	27-02-1991
		JP 2549455 B2	30-10-1996
		JP 3191756 A	21-08-1991
		NO 903325 A ,B,	30-01-1991
		NZ 234670 A	25-10-1991
		PL 286244 A1	08-04-1991
		PT 94824 A ,B	20-03-1991
		US 5082675 A	21-01-1992
		ZA 9005862 A	25-03-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006296

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A23K1/00 A23K1/16 A23K3/00 A23K3/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 273 238 A (BASF AG) 8. Januar 2003 (2003-01-08) Absätze '0008!', '0009!', '0014!', '0015!', '0022!', '0027!', '0034!', '0040!'; Anspruch 3; Beispiel 3; Tabelle 1a	1-20
X	EP 0 009 366 A (BP NUTRITION) 2. April 1980 (1980-04-02) Seite 1, Zeilen 1-21; Ansprüche; Beispiele 1,3	1-20
X	US 4 220 661 A (HUITSON JOHN J) 2. September 1980 (1980-09-02) Beispiele 2,3	1-20
	----- -/-- -----	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinaldi, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FURUMOTO CHIKASHI ET AL: "AMMONIUM TETRAFORMATE-CONTAINING COMPLETE FEED COMPOSITIONS AND THEIR MANUFACTURE" STN CAPLUS, 1989, XP002945138 Zusammenfassung	1,6-8
X	GB 1 587 518 A (BP CHEM INT LTD) 8. April 1981 (1981-04-08) Seite 1, Zeile 9 - Zeile 55; Ansprüche	1-20
X	WO 99/12435 A (SELMER OLSEN INGVAR ; HJOERNEVIK LEIF (NO); NORSK HYDRO AS (NO); ANDER) 18. März 1999 (1999-03-18) Ansprüche; Tabellen 1,4	1-20
A	GIBBS B F ET AL: "ENCAPSULATION IN THE FOOD INDUSTRY: A REVIEW" INTERNATIONAL JOURNAL OF FOOD SCIENCES AND NUTRITION, CARFAX PUBLISHING LTD, GB, Bd. 50, Nr. 3, 1999, Seiten 213-224, XP009013399 ISSN: 0963-7486 das ganze Dokument	1-20
P,X	WO 2004/017753 A (SELMER-OLSEN INGVAR ; HJOERNEVIK LEIF (NO); NORSK HYDRO AS (NO)) 4. März 2004 (2004-03-04) Seite 9, Absatz 2	1-4
A	EP 0 411 827 A (BP CHEM INT LTD) 6. Februar 1991 (1991-02-06) Ansprüche; Beispiele 2-4	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006296

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1273238	A	08-01-2003	NO	951883 A	13-11-1996
			EP	1273238 A2	08-01-2003
			AU	709672 B2	02-09-1999
			AU	5781696 A	29-11-1996
			BG	102089 A	31-07-1998
			BR	9608833 A	15-06-1999
			CA	2220672 A1	14-11-1996
			CN	1187759 A , B	15-07-1998
			CZ	9703506 A3	18-03-1998
			DE	825818 T1	25-06-1998
			EA	406 B1	24-06-1999
			EP	0825818 A1	04-03-1998
			ES	2114515 T1	01-06-1998
			HU	9801943 A2	30-11-1998
			JP	11504818 T	11-05-1999
			LT	97176 A , B	25-03-1998
			WO	9635337 A1	14-11-1996
			NZ	308235 A	29-04-1999
			PL	323476 A1	30-03-1998
			RO	117141 B1	30-11-2001
			SK	150497 A3	08-04-1998
			US	5935625 A	10-08-1999
EP 0009366	A	02-04-1980	AT	1266 T	15-07-1982
			DE	2963248 D1	19-08-1982
			DK	385979 A	15-03-1980
			EP	0009366 A1	02-04-1980
			IE	790121 L	14-03-1980
			IE	48633 B1	03-04-1985
			NZ	191563 A	29-05-1981
US 4220661	A	02-09-1980	CA	1066617 A1	20-11-1979
			DE	2653448 A1	07-07-1977
			FI	763155 A , B ,	28-05-1977
			NL	7612828 A , B ,	01-06-1977
			NO	763788 A , B ,	31-05-1977
			SE	425455 B	04-10-1982
			SE	7612196 A	28-05-1977
GB 1587518	A	08-04-1981	AT	907576 A	15-05-1979
			IT	1072625 B	10-04-1985
			SE	407886 B	23-04-1979
			SE	7613493 A	09-06-1977
WO 9912435	A	18-03-1999	NO	974200 A	12-03-1999
			AU	9098598 A	29-03-1999
			DE	69802700 D1	10-01-2002
			DK	1014809 T3	25-03-2002
			EP	1014809 A1	05-07-2000
			JP	2001515848 T	25-09-2001
			WO	9912435 A1	18-03-1999
WO 2004017753	A	04-03-2004	WO	2004017753 A1	04-03-2004
EP 0411827	A	06-02-1991	AT	98439 T	15-01-1994
			AU	622570 B2	09-04-1992
			AU	5994190 A	31-01-1991
			CA	2021973 A1	30-01-1991

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006296

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0411827 A		DE 69005224 D1	27-01-1994
		DE 69005224 T2	31-03-1994
		DK 411827 T3	11-04-1994
		EP 0411827 A1	06-02-1991
		ES 2062381 T3	16-12-1994
		IE 902731 A1	27-02-1991
		JP 2549455 B2	30-10-1996
		JP 3191756 A	21-08-1991
		NO 903325 A , B,	30-01-1991
		NZ 234670 A	25-10-1991
		PL 286244 A1	08-04-1991
		PT 94824 A , B	20-03-1991
		US 5082675 A	21-01-1992
		ZA 9005862 A	25-03-1992